

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

16.10.03

RECEIVED

04 DEC 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年12月26日
Date of Application:

出願番号 特願2002-376757
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2002-376757]

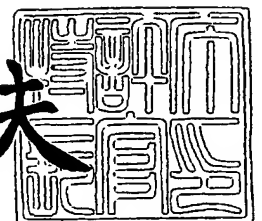
出願人 鐘淵化学工業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 OSK-4985
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 23/26
C08L 53/00

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県明石市東藤江 2 - 1 - 6 1

【氏名】 木村 勝彦

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県加古川市加古川町美乃利 3 - 1 - 1 0 2

【氏名】 野田 憲治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高津 3 - 3 - 3 7

【氏名】 中林 裕晴

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市西畑 4 - 1 3 - 1 0

【氏名】 青山 泰三

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）が、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー（B）の存在下で、ヒドロシリル基含有化合物により溶融混練下で架橋された組成物と、オレフィン系樹脂（C）とからなる、熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）100重量部に対し、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー（B）の含有量が0.5～900重量部であることを特徴とする、請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）と芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー（B）の合計量100重量部に対し、オレフィン系樹脂（C）の含有量が5～200重量部であることを特徴とする、請求項1又は2のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項4】 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）が、アリルトリメチルシランと塩素の置換反応により末端にアリル基が導入されたものであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項5】 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）の数平均分子量が、1,000～500,000であり、1分子あたり少なくとも0.2個のアルケニル基を末端に有する重合体であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項6】 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）が、イソブチレンを50重量%以上含む重合体であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項7】 芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー（B）が、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック（b1）とイソブチレン系重合体ブロック（b2）からなるブロック共重合体であることを特徴とする請求項1～6のい

ずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 8】 オレフィン系樹脂 (C) がポリプロピレンであることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 9】 さらに、可塑剤 (D) を含有することを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 10】 可塑剤 (D) がパラフィン系オイルであることを特徴とする請求項 9 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、イソブチレン系重合体の特徴である制振性を保持した上で、柔軟性に富み、成形加工性、ゴムの特性に優れ、特に圧縮永久歪み特性に優れた新規な熱可塑性エラストマー組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、弾性を有する高分子材料としては、天然ゴムまたは合成ゴムなどのゴム類に架橋剤や補強剤などを配合して高温高压下で架橋したものが汎用されている。しかしながらこの様なゴム類では、高温高压下で長時間にわたって架橋及び成形を行う工程が必要であり、加工性に劣る。また架橋したゴムは熱可塑性を示さないため、熱可塑性樹脂のようにリサイクル成形が一般的に不可能である。そのため、通常の熱可塑性樹脂と同じように熱プレス成形、射出成形、及び押出し成形などの汎用の溶融成形技術を利用して成型品を簡単に製造することのできる熱可塑性エラストマーが近年種々開発されている。このような熱可塑性エラストマーには、現在、オレフィン系、ウレタン系、エステル系、スチレン系、塩化ビニル系などの種々の形式のポリマーが開発され、市販されている。

【0003】

これらのうちで、スチレン系熱可塑性エラストマーは、柔軟性に富み、常温で良好なゴム弾性に優れている。スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体 (SBS) やスチレンーイソプレ

ンスチレンブロック共重合体 (SIS)、またそれらを水素添加したスチレン-エチレンブチレン-スチレンブロック共重合体 (SEBS) やスチレン-エチレンプロピレン-スチレンブロック共重合体 (SEPS) などが開発されている。しかし、これらのブロック共重合体は、圧縮永久歪み特性が不十分であった。

【0004】

このようなスチレン系熱可塑性エラストマーの圧縮永久歪み特性を改良する方法として、結晶性ポリオレフィンとのブレンドが特開昭58-215446号公報(特許文献1)に開示されている。さらに、可塑剤(軟化剤)をブレンドすることにより、柔軟性を付与した組成物が、特開平7-14999号公報(特許文献2)にて開示されている。

【0005】

一方、柔軟性に富み、常温で良好なゴム弾性に優れ、さらにイソブチレン系重合体の特徴である制振性、ガスバリアー性、密封性に優れた熱可塑性エラストマーとして、イソブチレンを主体とする重合体ブロックと、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロックとを含有するイソブチレン系ブロック共重合体が再公表特許WO93/14135号公報(特許文献3)や、特開平5-212104号公報(特許文献4)にて開示されている。しかしながら、このイソブチレン系ブロック共重合体も、前述のスチレン系熱可塑性エラストマー同様に、圧縮永久歪み特性が不十分であるという問題があった。

【0006】

このイソブチレン系ブロック共重合体の圧縮永久歪み特性を改良する手法として、再公表特許WO98/14518号公報(特許文献5)では、イソブチレンを主体とする重合体ブロックを含有するイソブチレン系ブロック共重合体とゴムの架橋物からなる熱可塑性重合体組成物が、また、特開平11-293083号公報(特許文献6)では、イソブチレン系ブロック共重合体、結晶性ポリオレフィンおよび可塑剤(軟化剤)からなる組成物が開示されている。これらの組成物は、イソブチレン系重合体の特徴を保持した上で圧縮永久歪特性が改善されているものの、より良好な圧縮永久歪み特性を有する熱可塑性エラストマー組成物が求められている。

【0007】

【特許文献1】

特開昭58-215446号公報

【0008】

【特許文献2】

特開平7-14999号公報

【0009】

【特許文献3】

再公表特許WO93/14135号公報

【0010】

【特許文献4】

特開平5-212104号公報

【0011】

【特許文献5】

再公表特許WO98/14518号公報

【0012】

【特許文献6】

特開平11-293083号公報

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上述の従来技術の課題に鑑み、イソブチレン系重合体の特徴である制振性に優れ、柔軟性や、成形加工性、ゴムの特性を有した上で、圧縮永久歪み特性の改良された熱可塑性エラストマー組成物を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）が、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー（B）の存在下で、ヒドロシリル基含有化合物により溶融混練下で架橋された組成物と、オレフィン系樹脂（C）とからなる、熱可塑

性エラストマー組成物に関する。

【0015】

好ましい実施態様としては、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (A) 100重量部に対し、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (B) の含有量が0.5～900重量部であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0016】

好ましい実施態様としては、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (A) と芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (B) の合計量100重量部に対し、オレフィン系樹脂 (C) の含有量が5～200重量部であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0017】

好ましい実施態様としては、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (A) が、アリルトリメチルシランと塩素の置換反応により末端にアリル基が導入されたものであることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0018】

好ましい実施態様としては、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (A) の数平均分子量が、1,000～500,000であり、1分子あたり少なくとも0.2個のアルケニル基を末端に有する重合体であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0019】

好ましい実施態様としては、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (A) が、イソブチレンを50重量%以上含む重合体であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0020】

好ましい実施態様としては、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (B) が、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (b1) とイソブチレン系重合体ブロック (b2) からなるブロック共重合体であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0 0 2 1】

好ましい実施態様としては、オレフィン系樹脂 (C) がポリプロピレンであることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0 0 2 2】

好ましい実施態様としては、さらに、可塑剤 (D) を含有することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0 0 2 3】

好ましい実施態様としては、可塑剤 (D) がパラフィン系オイルであることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0 0 2 4】

【発明の実施の形態】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (A) が、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (B) の存在下で、ヒドロシリル基含有化合物により溶融混練下で架橋された組成物と、オレフィン系樹脂 (C) とからなるものである。

【0 0 2 5】

本発明のイソブチレン系重合体 (A) とは、イソブチレンが 5 0 重量%以上、好ましくは 7 0 重量%以上、より好ましくは 9 0 重量%以上を占めるブロックのことをいう。イソブチレン系重合体 (A)、またはイソブチレンを主体とする重合体ブロック中の、イソブチレン以外の単量体は、カチオン重合可能な単量体成分であれば特に限定されないが、芳香族ビニル類、脂肪族オレフィン類、イソブレン、ブタジエン、ジビニルベンゼン等のジエン類、ビニルエーテル類、 β -ピネン等の単量体が例示できる。これらは単独で用いてもよいし、2 種以上組み合わせて用いてもよい。

【0 0 2 6】

イソブチレン系重合体 (A) の数平均分子量に特に制限はないが、1, 0 0 0 から 5 0 0, 0 0 0 が好ましく、5, 0 0 0 から 2 0 0, 0 0 0 が特に好ましい。数平均分子量が 1, 0 0 0 未満の場合、機械的な特性等が十分に発現されず、また、5 0 0, 0 0 0 を超える場合、成形性等の低下が大きい。

【0027】

本発明のアルケニル基とは、本発明の目的を達成するための（A）成分の架橋反応に対して活性のある炭素－炭素二重結合を含む基であれば特に制限されるものではない。具体例としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基を挙げることができる。

【0028】

本発明のイソブチレン系重合体（A）の末端へのアルケニル基の導入方法としては特開平3-152164号公報や特開平7-304909号公報に開示されているような、水酸基などの官能基を有する重合体に不飽和基を有する化合物を反応させて重合体に不飽和基を導入する方法が挙げられる。またハロゲン原子を有する重合体に不飽和基を導入するためにはアルケニルフェニルエーテルとのフリーデルクラフツ反応を行う方法、ルイス酸存在下アリルトリメチルシラン等との置換反応を行う方法、種々のフェノール類とのフリーデルクラフツ反応を行い水酸基を導入した上でさらに前記のアルケニル基導入反応を行う方法などが挙げられる。さらに米国特許第4316973号、特開昭63-105005号公報、特開平4-288309号公報に開示されているように単量体の重合時に不飽和基を導入することも可能である。この中でもアリルトリメチルシランと塩素の置換反応により末端にアリル基を導入したものが、确实性の点から好ましい。

【0029】

本発明のイソブチレン系重合体（A）の末端のアルケニル基の量は、必要とする特性によって任意に選ぶことができるが、架橋後の特性の観点から、1分子あたり少なくとも0.2個のアルケニル基を末端に有する重合体であることが好ましい。0.2個未満であると架橋による改善効果が十分に得られない場合がある。

【0030】

本発明に使用される芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー（B）は、特に制限はないが、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック（b1）とイソブ

チレン系重合体ブロック (b2) からなるブロック共重合体であることが好ましい。また芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (B) は、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (b1) と共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック (b3) からなるブロック共重合体、及び／又はこれを水素添加して得られるブロック共重合体であることが好ましい。さらに芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (B) は、芳香族ビニル系化合物とイソブチレン系重合体のランダム共重合体であることが好ましい。さらに芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (B) は、芳香族ビニル系化合物と共役ジエン化合物を主体とする重合体のランダム共重合体及び／又はこれを水素添加して得られる共重合体であることが好ましい。

【0031】

芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体中の芳香族ビニル系化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、p-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、インデン、ジビニルベンゼン、N, N-ジメチルー p-アミノエチルスチレン、N, N-ジエチルー p-アミノエチルスチレン、ビニルピリジン等が挙げられる。上記化合物の中でもコストと物性及び生産性のバランスからスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、インデンが好ましく、その中から2種以上選んでもよい。

【0032】

共役ジエン化合物としては1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチルー1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチルー1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチルー1, 3-オクタジエン、3-ブチルー1, 3-オクタジエン、クロロプレンなどが挙げられるが、工業的に利用でき、また物性の優れた水添ジエン系重合体を得るには、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエンが好ましく、1, 3-ブタジエン、イソプレンが特に好ましい。

【0033】

芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (B) の構造としてはランダム共重合体

でも A B 型あるいは A B A 型などのブロック共重合体でも特に制限なく使用できる。好ましい構造としては、例えばイソブチレンービニル芳香族系化合物ランダム共重合体、イソブチレンービニル芳香族系化合物ブロック共重合体、ビニル芳香族系化合物ーイソブチレンービニル芳香族系化合物三元ブロック共重合体、イソpreneービニル芳香族系化合物ランダム共重合体、イソpreneービニル芳香族系化合物ブロック共重合体、ビニル芳香族系化合物ーイソpreneービニル芳香族系化合物三元ブロック共重合体、ブタジエンービニル芳香族系化合物ランダム共重合体、ブタジエンービニル芳香族系化合物ブロック共重合体、ビニル芳香族系化合物ブタジエンービニル芳香族系化合物ブロック共重合体、およびこれら共重合体中の共約ジエン系重合体部分が水添された物である。これらの中でも、イソブチレン系重合体の特徴を保持しやすいという点から、イソブチレンービニル芳香族系化合物ランダム共重合体、イソブチレンービニル芳香族系化合物ブロック共重合体、ビニル芳香族系化合物ーイソブチレンービニル芳香族系化合物三元ブロック共重合体が好ましく、引張強度が高くなるという点から、ビニル芳香族系化合物ーイソブチレンービニル芳香族系化合物三元ブロック共重合体が最も好ましい。

【 0 0 3 4 】

芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (B) 中の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体の割合に関しては、特に制限はないが、物性と加工性のバランスから、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体が 5 ～ 8 0 重量%であることが好ましく、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体が 1 0 ～ 4 0 重量%であることが特に好ましい。

【 0 0 3 5 】

芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (B) の数平均分子量にも特に制限はないが、1 5, 0 0 0 から 5 0 0, 0 0 0 が好ましく、4 0, 0 0 0 から 4 0 0, 0 0 0 が特に好ましい。数平均分子量が 1 5, 0 0 0 未満の場合、引張特性などの機械的な特性が不十分となる傾向があり、また、5 0 0, 0 0 0 を超える場合、成形性の低下が著しい傾向がある。

【 0 0 3 6 】

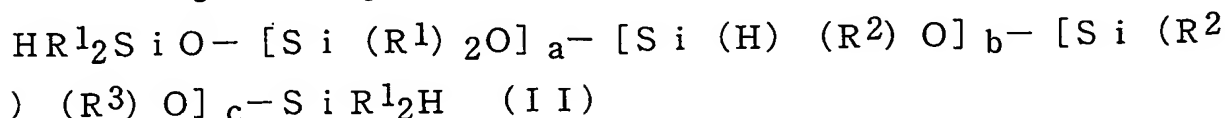
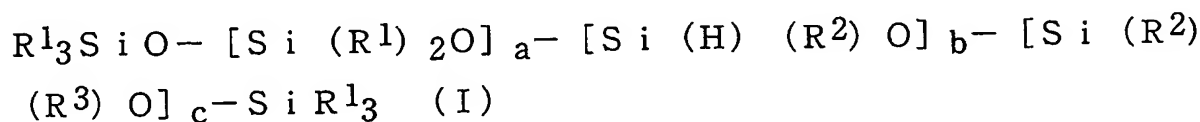
上記芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (B) の配合量は末端にアルケニル基が導入されたイソブチレン系重合体 (A) 100重量部に対し、0.5～900重量部、好ましくは1～100重量部である。芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (B) の配合量が900重量部を越えると、圧縮永久歪み特性が悪化する傾向にある。また0.5重量部を下回ると成形性の低下が著しくなる傾向にある。

【0037】

本発明において、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (A) は、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (B) の存在下で、ヒドロシリル基含有化合物により溶融混練下で架橋されてなる組成物を形成している。このような手法は、一般に動的架橋と称され、通常の化学架橋 (静的架橋) と異なり、溶融混練下で架橋反応が進行することで、生成したポリマーネットワークが剪断力により分断され、架橋後も熱可塑性を示すことが特徴である。本来、イソブチレン系重合体には架橋性の官能基がなく、また、架橋反応として汎用的に用いられるラジカル反応では分解反応が起こりやすいという傾向があった。本発明では、イソブチレン系重合体の末端にアルケニル基を導入することで、ヒドロシリル化反応を可能とし、ヒドロシリル基含有化合物を架橋剤として使用する架橋反応を可能としている。このヒドロシリル化反応には、副生成物の発生がなく、また不要な副反応を起こさない等の利点がある。

【0038】

本発明の末端にアルケニル基が導入されたイソブチレン系重合体 (A) の架橋物を得るためのヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はなく、各種のものをを用いることができる。すなわち、一般式 (I) または (II) で表される鎖状ポリシロキサン；



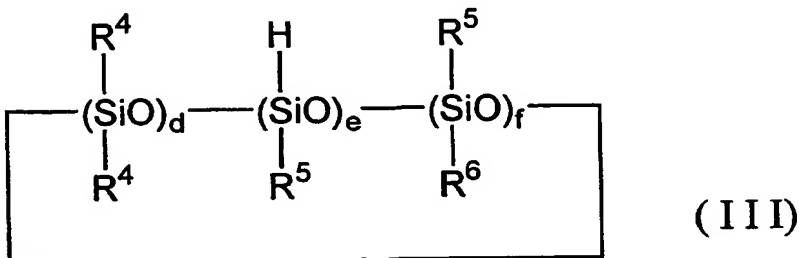
(式中、 R^1 および R^2 は炭素数1～6のアルキル基、または、フェニル基、 R^3

は炭素数1～10のアルキル基またはアラルキル基を示す。 a は $0 \leq a \leq 100$ 、 b は $2 \leq b \leq 100$ 、 c は $0 \leq c \leq 100$ を満たす整数を示す。）

一般式 (III) で表される環状シロキサン；

【0039】

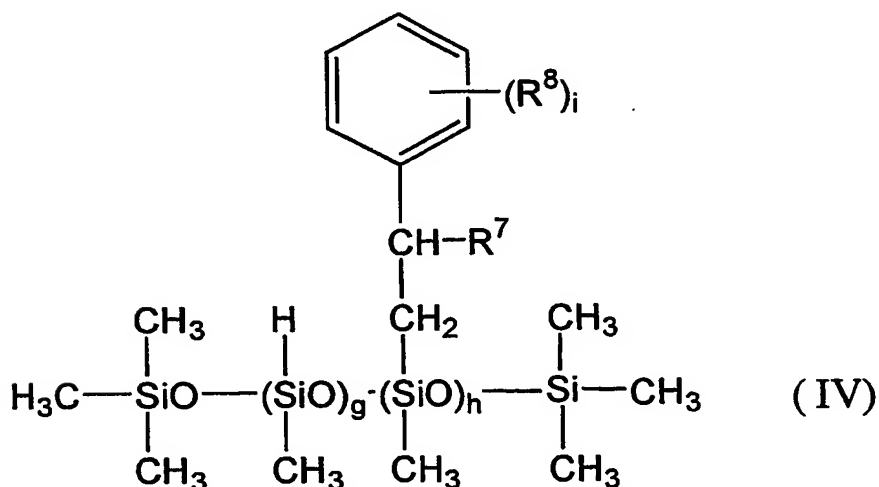
【化1】



(式中、 R^4 および R^5 は炭素数1～6のアルキル基、または、フェニル基、 R^6 は炭素数1～10のアルキル基またはアラルキル基を示す。 d は $0 \leq d \leq 8$ 、 e は $2 \leq e \leq 10$ 、 f は $0 \leq f \leq 8$ の整数を表し、かつ $3 \leq d + e + f \leq 10$ を満たす。)等の化合物を用いることができる。さらに上記のヒドロシリル基 (Si-H基) を有する化合物のうち、相溶性が良いという点から、特に下記の一般式 (IV) で表されるものが好ましい。

【0040】

【化2】



(式中、 g 、 h は整数であり $2 \leq g + h \leq 50$ 、 $2 \leq g$ 、 $0 \leq h$ である。 R^7 は水素原子またはメチル基を表し、 R^8 は炭素数2～20の炭化水素基で1つ以上の

芳香環を有していても良い。 i は $0 \leq i \leq 5$ の整数である。

【0041】

末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (A) とヒドロシリル基含有化合物は任意の割合で混合することができるが、反応性の面から、アルケニル基のヒドロシリル基に対するモル比が 5 ~ 0.2 の範囲にあることが好ましく、さらに、2.5 ~ 0.4 であることが特に好ましい。モル比が 5 以上になると架橋が不十分でべとつきがあり、圧縮永久歪み特性が悪化する傾向が見られ、また、0.2 より小さいと、架橋後も活性なヒドロシリル基が大量に残るので、加水分解により水素ガスが発生し、クラックやボイドを生じやすい傾向がある。

【0042】

イソブチレン系重合体 (A) とヒドロシリル基含有化合物との架橋反応は、2 成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては特に限定されず、例えば、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

【0043】

ラジカル開始剤としては特に限定されず、例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*t*-ブチルペルオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*t*-ブチルペルオキシ) -3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 α , α' -ビス (*t*-ブチルペルオキシ) イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなアシルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1, 1-ジ (*t*-ブチルペルオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ジ (*t*-ブチルペルオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、1, 1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカ

ルポニトリル、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾイソブチロバレロニトリルのようなアゾ化合物等を挙げることができる。

【0044】

また、遷移金属触媒としても特に限定されず、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジアルケニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, RhCl_3 , RuCl_3 , IrCl_3 , FeCl_3 , AlCl_3 , $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , TiCl_4 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。 10^{-8} molより少ないと架橋が十分に進行しない傾向がある。また、 10^{-1} mol以上用いても明確な効果は見られないため、経済性の面から、 10^{-1} molよりも少ないことが好ましい。これらのうち、相溶性、架橋効率、スコーチ安定性の点で、白金ビニルシロキサンが最も好ましい。

【0045】

末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)が、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー(B)の存在下で、ヒドロシリル基含有化合物により溶融混練下で架橋された組成物は、以下に例示する方法によって製造することができる。

【0046】

例えば、ラボプラスミル、ブラベンダー、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール等のような密閉型または開放型のバッチ式混練装置を用いて製造する場合は、予め混合した架橋剤以外の全ての成分を混練装置に投入し、均一になるまで溶融混練し、次いでそれに架橋剤を添加して架橋反応が十分に進行したのち、溶融混練を停止する方法が挙げられる。

【0047】

また、単軸押出機、二軸押出機等のように連続式の熔融混練装置を用いて製造する場合は、架橋剤以外の全ての成分を予め押出機などの熔融混練装置によって均一になるまで熔融混練した後ペレット化し、そのペレットに架橋剤をドライブレンドした後、更に押出機やバンバリーミキサーなどの熔融混練装置で熔融混練して、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）を動的に架橋する方法や、架橋剤以外のすべての成分を押出機などの熔融混練装置によって熔融混練し、そこに押出機のシリンダーの途中から架橋剤を添加して更に熔融混練し、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）を動的に架橋する方法などが挙げられる。

【0048】

熔融混練を行うに当たっては、140～210℃の温度範囲が好ましく、150～200℃の温度範囲がさらに好ましい。熔融混練温度が140℃よりも低いと、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー（B）が熔融せず、十分な混合ができない傾向があり、210℃よりも高いと、イソブチレン系重合体（A）の熱分解が起こり始める傾向がある。

【0049】

本発明では、上述の方法で得られるイソブチレン系重合体（A）と芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー（B）との動的架橋組成物と、オレフィン系樹脂（C）を熔融混練することにより、目的とする熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

【0050】

本発明で用いるオレフィン系樹脂（C）とは、エチレンおよび炭素数3～20の α -オレフィンから選ばれる単量体を主成分とする単独重合体または共重合体である。このような例としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテンなどが挙げられる。圧縮永久歪み特性の点から、ポリプロピレンが好ましく例示される。

【0051】

オレフィン系樹脂（C）の配合量は、末端にアルケニル基を有するイソブチレ

ン系重合体 (A) と芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (B) の合計量 100 重量部に対し、5～200 重量部であることが好ましく、10～100 重量部であるのが更に好ましい。オレフィン系樹脂 (C) の配合量が 200 重量部を越えると、圧縮永久歪み特性の悪化が著しくなる傾向にあり、20 重量部より少なくなると成形性の低下が著しい傾向にある。

【0052】

オレフィン系樹脂 (C) を溶融混練するには、公知の方法を採用すればよく、前述のバッチ式混練装置や連続式混練装置を使用することができる。例えば、イソブチレン系重合体 (A) と芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (B) との動的架橋組成物と、オレフィン系樹脂 (C) を計量した後、タンブラーや、ヘンシェルミキサー、リボブレンダー等で混合した後、押出機や、バンバリーミキサー、ロール等で溶融混練する方法が挙げられる。このときの混練温度は、特に限定はないが、100～250℃の範囲が好ましく、150～220℃の範囲がより好ましい。混練温度が 100℃よりも低くなると、溶融が不十分となる傾向があり、250℃よりも高くなると、加熱による劣化が起こり始める傾向がある。

【0053】

本発明の組成物には、上述のイソブチレン系重合体 (A) と芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (B) との動的架橋組成物と、オレフィン系樹脂 (C) に加えて、成形性や柔軟性を向上させるため、さらに可塑剤 (D) を添加することができる。可塑剤 (D) としては、ゴムの加工の際に用いられる鉱物油、または、液状もしくは低分子量の合成軟化剤を用いることができる。

【0054】

鉱物油としては、パラフィン系オイル、ナフテン系オイル、及び芳香族系の高沸点石油成分が挙げられる。このなかでも架橋反応を阻害しないパラフィン系オイルが好ましい。液状もしくは低分子量の合成軟化剤としては、ポリブテン、水添ポリブテン、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、液状ポリ α -オレフィン類等が挙げられる。これらの可塑剤は単独で用いても、複数を混合して用いてもよい。可塑剤の配合量は、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (A) と芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (B) の合計量 100 重量

部に対し、0～300重量部であることが好ましい。配合量が300重量部を越えると、べとつきが生じたり、機械的強度の低下が起こる傾向がある。

【0055】

また本発明の組成物には、さらには、各用途に合わせた要求特性に応じて、物性を損なわない範囲で、例えばエチレン-プロピレン共重合ゴム（EPM）、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合ゴム（EPDM）、エチレン-ブテン共重合ゴム（EBM）、アモルファスポリ α -オレフィン（APO）、エチレン-オクテン共重合体などの柔軟なオレフィン系ポリマー、そのほかにも、ヒンダードフェノール系やリン系、イオウ系の酸化防止剤や、ヒンダードアミン系の紫外線吸収剤、光安定剤、顔料、界面活性剤、難燃剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、滑剤、シリコンオイル、充填剤、補強剤等を適宜配合することができる。無機充填剤としては軽質炭酸カルシウム、重質ないし炭酸カルシウム、その他のカルシウム系充填材、ハードクレー、ソフトクレー、カオリンクレー、タルク、湿式シリカ、乾式シリカ、無定形シリカ、ウォラスナイト、合成ないし天然ゼオライト、ケイソウ土、ケイ砂、軽石粉、スレート粉、アルミナ、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二硫化モリブデン、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムや、これらをシラン処理したもの等が挙げられる。これらの添加剤は、2種類以上を組み合わせることも可能である。たとえば、無機充填剤を含有させることにより、硬度や引張強度を向上することが可能である。また、無機充填剤として水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウムなどの金属水酸化物を使用した場合には、優れた難燃性を付与できる場合がある。また前記ブロッキング防止剤としては、例えばシリカ、ゼオライト等が好適であり、これらは天然、合成の何れでもよくまた架橋アクリル真球粒子などの真球架橋粒子も好適である。また前記帯電防止剤としては、炭素数12～18のアルキル基を有するN,N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-アルキルアミン類やグリセリン脂肪酸エステルが好ましい。さらに、前記滑剤としては、脂肪酸アミドが好ましく、具体的にはエルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド等が挙げられる。

【0056】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物の最も好ましい組成物としては、末端にアルケニル基が導入されたイソブチレン系重合体 (A) の 100 重量部に対し、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (B) 0.5～900 重量部を添加して、ヒドロシリル基含有化合物で熔融混練下で架橋した組成物 100 重量部に対し、オレフィン系樹脂 (C) を 5～200 重量部、可塑剤 (D) としてパラフィン系オイルを 0～300 重量部配合した組成物である。

【0057】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性樹脂組成物に対して一般に採用される成形方法及び成形装置を用いて成形でき、例えば、押出成形、射出成形、プレス成形、ブロー成形などによって熔融成形できる。また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、成形性、制振性、圧縮永久歪み特性に優れているため、パッキング材、シール材、ガスケット、栓体などの密封用材、CDダンパー、建築用ダンパー、自動車、車両、家電製品向け制振材等の制振材、防振材、自動車内装材、クッション材、日用品、電気部品、電子部品、スポーツ部材、グリップまたは緩衝材、電線被覆材、包装材、各種容器、文具部品として有効に使用することができる。

【0058】

【実施例】

以下に、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。

尚、実施例に先立ち各種測定法、評価法、実施例について説明する。

【0059】

(硬度)

JIS K 6352 に準拠し、試験片は 12.0 mm 厚プレスシートを用いた。

【0060】

(圧縮永久歪み)

JIS K 6262 に準拠し、試験片は 12.0 mm 厚さプレスシートを使用した。70℃×22 時間または 100℃×22 時間、25% 変形の条件にて測定した。

【0061】

(引張特性)

引張特性は、JIS K-6251 (加硫ゴムの引張試験方法) に準拠し、2.0 mm厚さのプレスシートをダンベル状3号形の試験片に打ち抜いて、23℃、500 mm/minの条件で測定した。用いた装置は、オートグラフAG-10TB (株式会社島津製作所製) である。

【0062】

(制振性)

制振性は、動的粘弾性特性を評価した。動的粘弾性特性は、熱プレス成形により得られた2.0 mm厚のシートから5 mm×6 mmの試験片を2枚切り出し、JIS K-6394 (加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの動的性質試験方法) に準拠して、周波数10 Hz、歪み0.05%の条件で、剪断モードで測定した。用いた装置は、動的粘弾性測定装置DVA-200 (アイティー計測制御株式会社製) である。

【0063】

(実施例等記載成分の内容)

成分 (A) :

APIB : 末端にアシル基が導入されたポリイソブチレン (製造例1)

成分 (B) :

SIBS : スチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体 (製造例2)

成分 (C) :

PP1 : ポリプロピレン、グラントポリマー株式会社製 (商品名「グラントポリプロJ226EA」)

PP2 : ポリプロピレン、グラントポリマー株式会社製 (商品名「グラントポリプロJ215W」)

成分 (D) :

OIL : パラフィン系プロセスオイル、株式会社ジャパンエナジー製 (商品名「P-500」)

架橋剤 (ヒドロシリル基含有化合物) :

ポリメチルヒドロジェンシロキサン、GE東芝シリコン株式会社製（商品名「TSF-484」）

架橋触媒：

0価白金の1，1，3，3-テトラメチル-1，3-ジアルケニルジシロキサン錯体、3重量%キシレン溶液

その他：

SEBS：スチレン-エチレンブチレン-スチレン系ブロック共重合体、クレイトンポリマー・ジャパン株式会社製（商品名「クレイトンG1651」）

SEPS：スチレン-エチレンプロピレン-スチレン系ブロック共重合体、株式会社クラレ製（商品名「セプトン4055」）

（製造例1）〔末端にアルケニル基が導入されたイソブチレン系共重合体（APIB）の製造〕

2 Lのセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換した後、注射器を用いて、エチルシクロヘキサン（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）142 mL及びトルエン（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）427 mLを加え、重合容器を-70℃のドライアイス/メタノールバス中につけて冷却した後、イソブチレンモノマー277 mL（2934 mmol）が入っている三方コック付耐圧ガラス製液化採取管にテフロン（登録商標）製の送液チューブを接続し、重合容器内にイソブチレンモノマーを窒素圧により送液した。p-ジクミルクロライド0.85 g（3.7 mmol）及び α -ピコリン0.68 g（7.4 mmol）を加えた。次にさらに四塩化チタン5.8 mL（52.7 mmol）を加えて重合を開始した。重合開始から2.5時間攪拌を行った後、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約1 mLを抜き取った。続いて、アリルトリメチルシランの75%トルエン溶液1.68 g（11 mmol）を重合容器内に添加した。該混合溶液を添加してから2時間後に、大量の水に加えて反応を終了させた。

【0064】

反応溶液を2回水洗し、溶媒を蒸発させ、得られた重合体を60℃で24時間真空乾燥することにより目的のブロック共重合体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により得られた重合体の分子量を測定した。M

wが52800である末端にアリル基を有するポリイソブチレンが得られた。

【0065】

(製造例2) [スチレンーイソブチレンーすチレンブロック共重合体(SIBS)の製造]

500 mLのセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換した後、注射器を用いて、n-ヘキサン(モレキュラーシーブスで乾燥したもの) 95.4 mL及び塩化ブチル(モレキュラーシーブスで乾燥したもの) 135 mLを加え、重合容器を-70℃のドライアイス/メタノールバス中につけて冷却した後、イソブチレンモノマー54.4 mL(576 mmol)が入っている三方コック付耐圧ガラス製液化採取管にテフロン(登録商標)製の送液チューブを接続し、重合容器内にイソブチレンモノマーを窒素圧により送液した。p-ジクミルクロライド0.178 g(0.77 mmol)及びN,N-ジメチルアセトアミド0.124 g(1.42 mmol)を加えた。次にさらに四塩化チタン1.69 mL(15.44 mmol)を加えて重合を開始した。重合開始から75分撹拌を行った後、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約1 mLを抜き取った。続いて、スチレンモノマー13.83 g(132.8 mmol)を重合容器内に添加した。スチレンモノマーを添加してから45分後に、大量の水に加えて反応を終了させた。

【0066】

反応溶液を2回水洗し、溶媒を蒸発させ、得られた重合体を60℃で24時間真空乾燥することにより目的のブロック共重合体(SIBS)を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により得られた重合体の分子量を測定した。ブロック共重合体のM_wが79000であるブロック共重合体を得られた。

【0067】

(実施例1)

製造例1で得られた成分(A) APIB、製造例2で得られた成分(B) SIBSを表1に示した割合で合計40 gになるように計量し、170℃に設定したラボプラストミル(東洋精機株式会社製)を用いて3分間溶融混練し、次いで架

橋剤を表1に示した割合で添加し、架橋触媒を5 μ l添加後、トルクの値が最高値を示すまで170℃でさらに溶融混練し動的架橋を行った。トルクの最高値を示してから3分混練後、動的架橋組成物を取り出した。次に、得られた動的架橋組成物と成分(C) P P 1を表1に示した割合で合計40gになるように計量し、170℃に設定したラボプラストミルを用いて5分間溶融混練し、熱可塑性エラストマー組成物を取り出した。得られた熱可塑性エラストマー組成物は190℃で加熱プレス(神藤金属工業株式会社製)にて容易にシート状に成形することができた。得られたシートの、硬度、圧縮永久歪み、引張特性を上記方法に従って測定した。それぞれのシートの物性を表1に示す。

【0068】

(実施例2～5)

成分(A)と成分(B)、架橋剤、架橋触媒の配合量を表1のように変更した以外は実施例1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物を得、物性を評価した。それぞれの物性を表1に示す。

【0069】

(実施例6～9)

成分(C)にP P 2を使用し、成分(C)と成分(D)の配合量を表1のように変更した以外は実施例5と同様にして熱可塑性エラストマー組成物を得、物性を評価した。それぞれの物性を表1に示す。

【0070】

(比較例1)

製造例2で得られたS I B S 40gを、170℃に設定したラボプラストミルを用いて5分間溶融混練し、取り出した。次に、190℃で加熱プレス(神藤金属工業株式会社製)にてシート状に成形した。得られたシートの、硬度、圧縮永久歪み、引張特性を上記方法に従って測定した。それぞれのシートの物性を表1に示す。

【0071】

(比較例2)

製造例2で得られたS I B SとP P 1を表1に示した割合で合計40gになる

ように計量し、170℃に設定したラボプラスミルを用いて5分間熔融混練し、取り出した。次に、190℃で加熱プレス（神藤金属工業株式会社製）にてシート状に成形した。得られたシートの、硬度、圧縮永久歪み、引張特性を上記方法に従って測定した。それぞれのシートの物性を表1に示す。

【0072】

（比較例3）

SEBSとPP1、OILを表1に示した割合で合計40gになるように計量し、170℃に設定したラボプラスミルを用いて5分間熔融混練し、取り出した。次に、190℃で加熱プレス（神藤金属工業株式会社製）にてシート状に成形した。得られたシートの、硬度、圧縮永久歪み、引張特性を上記方法に従って測定した。それぞれのシートの物性を表1に示す。

【0073】

（比較例4）

SEPSとPP1、OILを表1に示した割合で合計40gになるように計量し、170℃に設定したラボプラスミルを用いて5分間熔融混練し、取り出した。次に、190℃で加熱プレス（神藤金属工業株式会社製）にてシート状に成形した。得られたシートの、硬度、圧縮永久歪み、引張特性を上記方法に従って測定した。それぞれのシートの物性を表1に示す。

【0074】

実施例3、5、比較例1、3、4で得られた熱可塑性エラストマー組成物の制振性を、上述の動的粘弾性特性により評価した。結果を表1に示す。

【0075】

【表 1】

動的架橋 組成物	成分 (A)	APIB	重量部	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
				100	100	100	100	100	100	100	100	100	—	—	—	—
熱可塑性 エラストマー 組成物	成分 (B)	SIBS	重量部	400	150	66	25	11	11	11	11	11	—	—	—	—
	架橋剤		重量部	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	—	—	—	—
	架橋触媒		$\mu\text{l}/40\text{g}$	5	9	14	18	20	20	20	20	20	—	—	—	—
	動的架橋組成物		重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—	—	—	—
成分 (C)	PP1		重量部	20	20	20	20	20	—	—	—	—	—	20	20	20
	PP2		重量部	—	—	—	—	—	25	25	35	50	—	—	—	—
	OIL		重量部	—	—	—	—	—	10	40	40	40	—	—	70	70
	SEBS		重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—
	SEPS		重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
	SIBS		重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100	—	—
硬度 (JIS-A/直後)				61	57	62	58	65	70	60	68	75	46	65	61	60
圧縮永久歪み (70℃×22時間)				68	64	52	47	31	—	—	—	—	80	75	37	36
圧縮永久歪み (100℃×22時間)				—	—	—	—	—	26	23	39	48	98	—	—	—
引張破断強度				MPa	10.7	10.0	7.5	5.2	5.1	2.6	3.9	5.3	12.6	11.4	15.6	15.5
引張破断伸び				%	470	530	490	480	370	270	300	300	520	460	720	830
$\tan \delta$ (-20℃)				—	—	0.75	—	0.62	—	—	—	—	0.88	—	0.33	0.24
$\tan \delta$ (0℃)				—	—	0.57	—	0.43	—	—	—	—	0.36	—	0.18	0.15
$\tan \delta$ (20℃)				—	—	0.30	—	0.24	—	—	—	—	0.24	—	0.11	0.10

本発明の熱可塑性エラストマー組成物である実施例 1～5 は、従来の技術である SIBS（比較例 1）や、SIBS と PP との組成物（比較例 2）と比較して、圧縮永久歪み特性が改良されていることがわかる。また、実施例 6～9 では、可塑剤を添加することにより、PP の添加量を高めても、柔軟性と良好な圧縮永久歪み特性を保持できることがわかる。一方、従来の技術である比較例 3 や比較例 4 に対し、実施例 3 や実施例 5 では、圧縮永久歪み特性が同等で、制振性に優れていることがわかる。

【0076】

【発明の効果】

このように、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、イソブチレン系重合体の特徴である制振性を保持した上で、柔軟性に富み、成形加工性、ゴムの特性に優れ、特に圧縮永久歪み特性に優れていることがわかる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 イソブチレン系重合体の特徴である制振性を保持した上で、柔軟性に富み、成形加工性、ゴムの特性に優れ、特に圧縮永久歪み特性に優れた新規な熱可塑性エラストマー組成物を提供する。

【解決手段】 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）が、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー（B）の存在下で、ヒドロシリル基含有化合物により溶融混練下で架橋された組成物と、オレフィン系樹脂（C）とからなる、熱可塑性エラストマー組成物により達成される。

【選択図】 なし。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-376757
受付番号	50201973693
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 1月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年12月26日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-376757

出願人履歴情報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社